

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-071541

出 願 人  
Applicant(s):

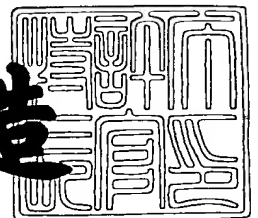
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
NOV 13 2001  
TC 1700

2001年 7月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3062486

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20010314C

【提出日】 平成13年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 41/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山崎 英数

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-223250

【出願日】 平成12年 7月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702853

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 製膜方法及び偏光板等

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流延ダイからリボンを支持体上に流延して製膜する方法において、リボンの一次側のリボン幅方向に減圧装置で構成された減圧ゾーンを設け、減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも 3 つに区分されており、減圧ゾーンの中央圧力  $P_C$ 、左端の圧力  $P_L$ 、右端の圧力  $P_R$  とすると、以下の式 (1)、(2) 及び (3) を満足していることを特徴とする製膜方法。

$$0 < (P_C - P_L) \times 100 / |P_C| < 15 (\%) \quad (1)$$

$$0 < (P_C - P_R) \times 100 / |P_C| < 15 (\%) \quad (2)$$

$$|P_L - P_R| \times 100 / |0.5 (P_L + P_R)| < 10 (\%) \quad (3)$$

【請求項 2】 前記減圧装置が、リボンの幅方向に平行に設けられた外幅シールと、この外幅シールと少しの間隔を持って平行に設けられた内幅シールと、この内幅シールの両側端近傍の流延ダイ側の面に設けられた耳サイドシールと、耳サイドシールの内側に設けられた内サイドシールと、前記耳サイドシール及び内サイドシールの上端部に設けられたシール板と、前記内幅シールの耳サイドシールと内サイドシールとの間に形成された開口部とを有し、この開口部の大きさを変更することにより、中央圧力  $P_C$ 、左端の圧力  $P_L$  及び右端の圧力  $P_R$  を調整することを特徴とする請求項 1 に記載の製膜方法。

【請求項 3】 流延ダイの吐出口の端部と 3 ～ 1.0 mm の厚み  $t$  を持つ耳サイドシールの中心線との距離（リボンの流延方向に直角方向の距離） $L$  が、 $L < (t / 2) - 0.5$  であり、さらに、その距離の左右の差が 1.0 mm 以内であることを特徴とする請求項 2 に記載の製膜方法。

【請求項 4】 前記リボンの一次側に設けられた減圧ゾーンにおいて、リボン、支持体表面並びに耳サイドシール及び耳サイドシールの前端部とそこから支持体表面に垂線を引いた交点で囲まれた隙間面積を  $S_1$ 、支持体表面並びに耳サイドシール及び端部内サイドシールと外サイドシールの一部と外幅シールの下端部で囲まれた隙間面積を  $S_2$  とし、これらの隙間面積比率 ( $S_1 / S_2$ ) を、 $0.1 > (S_1 / S_2) > 0.01$  とすることを特徴とする請求項 2 に記載の製膜

方法。

【請求項 5】 前記減圧装置に設けられた吸引配管に開口を設け、前記隙間面積  $S_2$  を実質上大きくすることを特徴とする請求項 4 に記載の製膜方法。

【請求項 6】 前記リボンの両端部近傍であって、流延ダイの吐出口から支持体に垂直に結んだ線、リボン及び支持体で囲まれた領域にサイド減圧ゾーンを設け、リボンの一次側の減圧により発生するリボン端部の乱流を抑制させていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 7】 前記耳サイドシール及び内サイドシールの下端部と支持体とのクリアランス  $C_1$  が、 $0.1 < C_1 < 1.2 \text{ mm}$  であり、かつ、その設定誤差が  $\pm 0.1 \text{ mm}$  以内であることを特徴とする請求項 2 に記載の製膜方法。

【請求項 8】 内サイドシール及び耳サイドシールの最先端部とダイ吐出口との流延方向における距離  $C_2$  が、 $0.5 \text{ mm}$  以内であることを特徴とする請求項 2 に記載の製膜方法。

【請求項 9】 前記流延ダイと耳サイドシールとの間、及び流延ダイとシール板との間にパッキンを設けて密封したことを特徴とする請求項 2 に記載の製膜方法。

【請求項 10】 内サイドシール及び耳サイドシールは、内幅シール及びシール板に押圧状態で密着して取り付けられていることを特徴とする請求項 2 に記載の製膜方法。

【請求項 11】 請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 つに記載の製膜方法を用いて、前記減圧装置の減圧室の中央の圧力を  $-150 \sim -0.1 \text{ mmHg}$  にして、前記リボンを流延することを特徴とする製膜方法。

【請求項 12】 セルロースアシレートを 10 重量%以上含む溶液により前記リボンを構成することを特徴とする請求項 11 に記載の溶液製膜方法。

【請求項 13】 前記セルロースアシレートがセルローストリアセテートであることを特徴とする請求項 12 に記載の製膜方法。

【請求項 14】 前記セルロースアシレート溶液の溶媒が酢酸メチル、ケトン類及びアルコール類からなりその溶媒比率が、酢酸メチルが 20～90 重量%、ケトン類が 5～60 重量%、アルコール類が 5～30 重量%であることを特徴

とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の製膜方法。

【請求項 1 5】 前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して 0. 1 ～ 2 0 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 1 6】 前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の紫外線吸収剤を 0. 0 0 1 ～ 5 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 1 7】 前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して 0. 0 0 1 ～ 5 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 1 8】 前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の離型剤をセルロースアシレートに対して 0. 0 0 2 ～ 2 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 7 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 1 9】 前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して 0. 0 0 1 ～ 2 重量%含有していることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 2 0】 前記流延において、2 種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延することを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 9 のいずれか 1 つに記載の製膜方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 2 ないし 2 0 のいずれか 1 つに記載の製膜方法により厚みが 2 0 ～ 1 2 0  $\mu$ m に製膜されたことを特徴とするフィルム。

【請求項 2 2】 前記フィルムを用いて構成したことを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項 2 3】 前記フィルムを用いて構成したことを特徴とする偏光板。

【請求項 2 4】 前記フィルムを用いて構成したことを特徴とする光機能製膜。

【請求項 2 5】 前記フィルムを用いて構成したことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子液等からなるリボンを流延ダイから連続的に走行する支持体上に流延してシート状に膜を形成する製膜方法及び製膜装置に関し、さらに詳しくは、リボンを振動させることなく流延できるようにした製膜方法及び製膜装置に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

写真感光材料用支持体等にはセルローストリアセテートフィルム等が用いられたおり、このセルローストリアセテートフィルム等は溶液製膜方法により製造されている。溶液製膜方法は、有機溶媒に溶かした高分子液を流延ダイから走行する支持体上に流延するものであり、リボン（ダイ吐出口から支持体着地までの間の液膜。以下同様）を支持体に密着させたり、エアー同伴風によるリボンの揺れを防止したりするために、流延ダイの背面に減圧装置により減圧ゾーンが設けられている。このような減圧装置を設けた製膜方法としては、例えば、特開平 6 - 1 5 5 4 9 4 号公報、特開平 1 0 - 2 6 4 1 8 5 号公報、特開平 2 - 5 2 7 2 1 号公報において提案されている。

【 0 0 0 3 】

また、リボンを揺らす要因と考えられる風の発生を防止するために、リボンの両側にサイド減圧ゾーンを設けたものもあった。

【 0 0 0 4 】

さらに、熔融製膜分野においては、特公昭 6 2 - 3 8 1 3 3 号公報及び特公昭 6 3 - 5 7 2 2 2 号公報において、隔離壁で 2 つの真空帯域を設けることによりリボンの端部を安定化できるウェブの均一押しつけ装置が提案されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来技術だけではリボンの揺れを完全には防止することができなかった。すなわち、減圧装置により減圧ゾーンを設ける方法においては、高速になるほど減圧度を大きくする必要がなり、流入風による風ムラやリボ

ン端部が不安定になるものであった。また、リボンの両側にサイド減圧ゾーンを設ける方法においては、リボンの揺れによりサイド減圧ゾーンの圧力変動が発生するものであった。したがって、平面品質の良好でないフィルムとなり、製品の外観故障となるだけでなく、中間品の変形から後工程のフィルム搬送に重大な支障を来す原因ともなっていた。

## 【0006】

本発明は、以上の問題点を解決し、流延ダイより支持体上にリボンを流延してシート状膜を形成する際、リボンを揺らす原因の一つである風圧変動を低減するとともに、リボンが揺れることにより発生するサイド減圧ゾーンの圧力変動を抑制することにより、リボンの揺れ量を軽減し、リボンの揺れに起因するシート状膜の平面品質を良好にすることができる製膜方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

また、本発明のほかの目的は、セルロースアシレート溶液に各種の添加剤を添加し、光学的特性に優れたフィルム及びその製膜方法を提供することにある。

## 【0008】

さらに、本発明の他の目的は、前記フィルムを用いて光学的特性に優れた偏光板保護膜、偏光板、光機能性膜、液晶表示装置を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による製膜方法は、流延ダイからリボンを支持体上に流延して製膜する方法において、リボンの一次側のリボン幅方向に減圧装置で構成された減圧ゾーンを設け、減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも3つに区分されており、減圧ゾーンの中央圧力 $P_C$ 、左端の圧力 $P_L$ 、右端の圧力 $P_R$ とすると、以下の式(1)、(2)及び(3)を満足していることを特徴として構成されている。

$$0 < (P_C - P_L) \times 100 / |P_C| < 15 (\%) \quad (1)$$

$$0 < (P_C - P_R) \times 100 / |P_C| < 15 (\%) \quad (2)$$

$$|P_L - P_R| \times 100 / |0.5(P_L + P_R)| < 10 (\%) \quad (3)$$

## 【0010】

前記減圧装置が、リボンの幅方向に平行に設けられた外幅シールと、この外幅

シールと少しの間隔を持って平行に設けられた内幅シールと、この内幅シールの両側端近傍の流延ダイ側の面に設けられた耳サイドシールと、耳サイドシールの内側に設けられた内サイドシールと、前記耳サイドシール及び内サイドシールの上端部に設けられたシール板と、前記内幅シールの耳サイドシールと内サイドシールとの間に形成された開口部とを有し、この開口部の大きさを変更することにより、中央圧力  $P_C$ 、左端の圧力  $P_L$  及び右端の圧力  $P_R$  を調整されることが好ましい。また、流延ダイの吐出口の端部と  $3 \sim 10 \text{ mm}$  の厚み  $t$  を持つ耳サイドシールの中心線との距離（リボンの流延方向に直角方向の距離） $L$  が、 $L < (t/2) - 0.5$  であり、さらに、その距離の左右の差が  $1.0 \text{ mm}$  以内であることがより好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

前記リボンの一次側に設けられた減圧ゾーンにおいて、リボン、支持体表面並びに耳サイドシール及び耳サイドシールの前端部とそこから支持体表面に垂線を引いた交点で囲まれた隙間面積を  $S_1$ 、支持体表面並びに耳サイドシール及び端部内サイドシールと外サイドシールの一部と外幅シールの下端部で囲まれた隙間面積を  $S_2$  とし、これらの隙間面積比率  $(S_1/S_2)$  を、 $0.1 > (S_1/S_2) > 0.01$  とすることが好ましい。また、前記減圧装置に設けられた吸引配管に開口を設け、前記隙間面積  $S_2$  を実質上大きくするがより好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の製膜方法は、前記リボンの両端部近傍であって、流延ダイの吐出口から支持体に垂直に結んだ線、リボン及び支持体で囲まれた領域にサイド減圧ゾーンを設け、リボンの一次側の減圧により発生するリボン端部の乱流を抑制させていることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

前記耳サイドシール及び内サイドシールの下端部と支持体とのクリアランス  $C_1$  が、 $0.1 < C_1 < 1.2 \text{ mm}$  であり、かつ、その設定誤差が  $\pm 0.1 \text{ mm}$  以内であるが好ましい。また、内サイドシール及び耳サイドシールの最先端部とダイ吐出口との流延方向における距離  $C_2$  が、 $0.5 \text{ mm}$  以内であることが好ましい。さらに、前記流延ダイと耳サイドシールとの間、及び流延ダイとシール板と



の間にパッキンを設けて密封したことが好ましい。さらには、内サイドシール及び耳サイドシールは、内幅シール及びシール板に押圧状態で密着して取り付けられていることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明には、前記いずれかの製膜方法を用いて、前記減圧装置の減圧室の中央の圧力を $-150 \sim -0.1 \text{ mmHg}$ にして、前記リボンを流延する製膜方法も含まれる。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明には、セルロースアシレートを10重量%以上含む溶液により前記リボンを構成することが好ましい。前記セルロースアシレートがセルローストリアセテートであることがより好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

前記セルロースアシレート溶液の溶媒が酢酸メチル、ケトン類及びアルコール類からなりその溶媒比率が、酢酸メチルが20～90重量%、ケトン類が5～60重量%、アルコール類が5～30重量%であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して0.1～20重量%含有していることが好ましい。また、前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の紫外線吸収剤を0.001～5重量%含有していることが好ましい。さらに、前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有していることが好ましい。さらには、前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種の離型剤をセルロースアシレートに対して0.002～2重量%含有していることが好ましい。また、前記セルロースアシレート溶液が、少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して0.001～2重量%含有していることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明には、前記流延において、2種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延する製膜方法も含まれる。

## 【 0 0 1 9 】

前記いずれかの製膜方法により厚みが20～120 $\mu$ mに製膜されたことを特徴とするフィルムも本発明には含まれる。また、前記フィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム、偏光板、光機能製膜、液晶表示装置も本発明に含まれる。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の製膜方法は、ベース平面性に関し、高品質なものを必要とする偏光板保護膜やAR、LR、AG膜用支持体フィルム等の光学用途フィルム、写真感光材料用支持体フィルム等に用いる高分子フィルムを製造するための溶液製膜方法、溶融製膜方法等に適用することができる。以下には、溶液製膜方法によるフィルムの製膜について説明するが、本発明の製膜方法は、溶液製膜方法に限定されない。

## 【 0 0 2 1 】

## 〔ポリマー〕

溶液製膜方法による場合、有機溶媒に溶かしたポリマー溶液に用いることができるポリマーとしては、ポリアミド類、ポリオレフィン類（ノルボルネン系ポリマー等）、ポリスチレン類、ポリカーボネート類、ポリスルホン類、ポリアクリル類、ポリメタクリル酸類（ポリメチルメタクリレート等）、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセテート類、セルロース誘導体（セルロースの低級脂肪酸エステル等）等があり、セルロースの低級脂肪酸エステル（セルロースアシレート）が特に好ましい。セルロースアシレートを10重量%以上含む溶液からフィルムを製膜することが、フィルムの品質を保つ上で好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

セルロースの低級脂肪酸エステルの低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）又は4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートがさらに好ましく、セルローストリアセテート（酢化度：58

、0～62.5%) が特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのようなセルロースの混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

#### 【0023】

溶融製膜方法による場合、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等を用いることができる。

#### 【0024】

##### 〔溶媒〕

溶媒としては、無機溶媒よりも有機溶媒のほうが好ましい。有機溶媒としては、メチレンクロライド、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（メチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、アミルアセテート、ブチルアセテート等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、THF、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル等）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等）及びアルコール類（メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等）を用いることができる。

#### 【0025】

溶媒は、高分子化合物を膨潤する液体を用いる。したがって、具体的な溶媒の種類は、使用する高分子化合物の種類に応じて決定する。例えば、高分子化合物がセルローストリアセテート、ポリカーボネート類やポリスチレン類の場合は、アセトンや酢酸メチルが好ましい溶媒として用いられる。また、ノルボルネン系ポリマーの場合は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、アセトンやメチルエチルケトンが好ましい溶媒として用いられる。ポリメチルメタクリレートの場合は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセテート、ブチルアセテートやメタノールが好ましい溶媒として用いられる。二種類以上の溶媒を併用してもよい。

#### 【0026】

また、人体、環境への影響を考慮した場合、メチレンクロライドなどの塩素を含有した溶媒を用いないことが好ましい。溶液製膜法において、ドープ調製用に

酢酸メチル、前述したケトン類及びアルコール類の混合溶媒を用いることが好ましい。特に、ポリマーにセルロースアシレートを選択した場合には、溶媒を酢酸メチルを主溶媒に用いることが溶解性の点から好ましい。また、酢酸メチルに、ポリマーの溶解性を良好にする目的で、ケトン類やアルコール類を混合することもできる。この場合、各溶媒の成分比は、酢酸メチルが20～90重量%、ケトン類が5～60重量%、アルコール類が5～30重量%であることが好ましい。

## 【0027】

溶媒の沸点は、20～300℃であることが好ましく、30～200℃であることがより好ましく、40～100℃であることが最も好ましい。

## 【0028】

## [添加剤]

可塑剤や紫外線吸収剤、劣化防止剤などの添加剤をドープに加えてもよい。以下に、それら各添加剤について詳細に説明する。

## 【0029】

## (可塑剤)

本発明で用いることのできる可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を単独あるいは併用するのが好ましい。さらに、特開平11-80381号公報、同11-124445号公報、同11-248940号公報に記載されている可塑剤も添加することができる。これら可塑剤は、セルロースアシレートに対して0.1～20重量%を含むようにドープ中に混合することが望ましい。

## 【0030】

## (紫外線吸収剤)

また、ドープには、紫外線吸収剤を添加することもできる。特に、好ましくは一種または二種以上の紫外線吸収剤を含有することである。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長 400 nm 以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。さらには、特開平 8-29619 号公報に記載されているベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、あるいは同 8-239509 号公報に記載されている紫外線吸収剤も添加することができる。その他、公知の紫外線吸収剤を添加しても良い。これら紫外線吸収剤は、セルロースアシレートに対して 0.001~5 重量% を含むようにドープ中に混合することが望ましい。例えば、特開平 8-29619 号公報に記載されているベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、あるいは同 8-239509 号公報に記載されている紫外線吸収剤も添加することができる。

## 【0031】

好ましい紫外線防止剤として、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ネット、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。特に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が最も好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系化合物の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して0.001~5重量%含まれていることが好ましい。

### 【0032】

(微粒子粉体)

ドーブには、フィルムの易滑性や高温下での耐接着性の改良のために微粒子粉体であるマツト剤を使用することができる。マツト剤の表面の突起物の平均高さが0.005~10 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.01~5 $\mu$ mである。また、その突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズとなり問題である。使用されるマツト剤としては、無機化合物、有機化合物ともに使用可能である。無機化合物としては、硫酸バリウム、マンガコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウムなどの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタンスラッグと硫酸により生成する二酸化チタン(ルチル型やアナターズ型)等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20 $\mu$ m以上の無機物から粉碎した後、分級(振動ろ過、風力分級など)することによっても得られる。有機化合物としては、ポリテトラフルオロエ

チレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブピルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、アクリルスチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系粉末、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、或いはポリ弗化エチレン系樹脂、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。また、微粒子粉体は、あまり多量に添加するとフィルムの柔軟性が損なわれるなどの弊害も生じるため、セルロースアシレートに対して 0.001 ~ 5 重量% 含有していることが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

## (離型剤)

ドープには、離型操作を容易にするための離型剤を添加することもできる。離型剤には、高融点のワックス類、高級脂肪酸およびその塩やエステル類、シリコーン油、ポリビニルアルコール、低分子量ポリエチレン、植物性タンパク質誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。離型剤の添加量は、フィルムの表面の光沢や平滑性に影響を及ぼすため、セルロースアシレートに対して 0.002 ~ 2 重量% 含有していることが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## (フッ素系界面活性剤)

ドープには、フッ素系界面活性剤を添加することもできる。フッ素系界面活性剤は、フルオロカーボン鎖を疎水基とする界面活性剤であり、表面張力を著しく低下させるため有機溶媒中での塗布剤や、帯電防止剤として用いられる。フッ素系界面活性剤としては、 $C_8F_{17}CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_{10}-OSO_3Na$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{16}-H$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2COOK$ 、 $C_7F_{15}COONH_4$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4-(CH_2)_4-SO_3Na$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $C_8F_{17}SO_2N$

$(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2-CH_2COO^-$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{16}-H$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $H(CF_2)_8-CH_2CH_2OCOCH_2CH(SO_3)COOCH_2CH_2CH_2CH_2-(CF_2)_8-H$ 、 $H(CF_2)_6CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{16}-H$ 、 $H(CF_2)_8CH_2CH_2O(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $H(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCH_2CH(SO_3)COOCH_2CH_2CH_2CH_2C_8F_{17}$ 、 $C_9F_{17}-C_6H_4-SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{16}-H$ 、 $C_9F_{17}-C_6H_4-CSO_2N(C_3H_7)(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$ などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。フッ素系界面活性剤の添加量は、セルロースアシレートに対して0.001～2重量%含有していることが好ましい。

## 【0035】

また、ドープには、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調整前から調整後のいずれかの段階で添加してもよい。カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。

## 【0036】

## [ドープの調製]

## (膨潤工程)

始めに、前記セルローストリアセレート粒子と溶媒とを混合し、セルローストリアセレート粒子を溶媒により膨潤させる膨潤工程をおこなう。膨潤工程の温度は、 $-10 \sim 55^\circ\text{C}$ であることが好ましい。通常は室温で実施する。セルローストリアセレートと溶媒との比率は、最終的に得られる溶液の濃度に応じて決定する。一般に、混合物中のセルローストリアセレートの量は、5～30重量%であることが好ましく、8～20重量%であることがさらに好ましく、10～15重量%であることが最も好ましい。溶媒とセルローストリアセレートとの混合物は、セルローストリアセレートが十分に膨潤するまで攪拌することが好ましい。また、膨潤工程において、溶媒とセルローストリアセレート以外の成分、例えば、可塑剤、劣化防止剤、染料や紫外線吸収剤を添加してもよい。

## 【0037】



## (加熱工程)

次に、上記ドープを130℃以上に加熱する加熱工程を行う。加熱温度は、130℃以上、望ましくは160℃以上、最も望ましくは180℃以上である。しかしながら、250℃を超えると、ドープ中のセルローストリアセートの分解が生じるため、フィルムの品質が損なわれ、好ましくはない。この場合において、加熱速度は、1℃/分以上であることが好ましく、2℃/分以上であることがより好ましく、4℃/分以上であることがさらに好ましく、8℃/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度とは、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を、加熱開始時から最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。加熱方法は、オートクレーブ方式、多管式熱交換器、スクリュウ押し出し機、スタチックミキサーなどの何れの方法であっても良い。

## 【0038】

また、加熱時間は、20秒以上4時間以下が好ましい。加熱時間が20秒に満たない場合、加熱溶解したドープに不溶解物が残存して高品質なフィルムを作製することができない。また、この不溶解物を濾過により取り除く場合でも、濾過寿命が極端に短くなることにより不利である。加熱時間の始期は、目的温度に達したときから測定するものとし、終期は、目的温度から冷却を開始したときとする。なお、装置の冷却は、自然冷却であっても良いし、強制的な冷却であっても良い。

## 【0039】

## (加圧工程)

上記加熱工程において、溶液が沸騰しないように調整された圧力で、溶媒の大気圧における沸点以上の温度までドープを加熱することが好ましい。加圧することによって、ドープの発泡を防止して、均一なドープを得ることができる。この時、加圧する圧力は、加熱温度と溶媒の沸点との関係で決定する。

## 【0040】

## (冷却工程)

上記ドープを、加熱工程の前に、 $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ に冷却する冷却工程を行うことも、光学的性質が良好なフィルムを得るために有効である。常温で容易に溶解し得ない系と、不溶解物の多くなる系では、冷却または加熱あるいは両者を組み合わせて用いると、良好なドープを調製できる。冷却することにより、セルローストリアセテート中に溶媒を急速かつ有効に浸透せしめることができ溶解が促進される。有効な温度条件は $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ である。冷却工程においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却時に減圧すると、冷却時間を短縮することができる。減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。また、この冷却工程は、上記加熱工程の後に実施することも本発明において有効である。なお、溶解が不十分である場合は、冷却工程から加熱工程までを繰り返して実施してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察して判断できる。

## 【0041】

## 〔フィルム製膜〕

前述して得られたドープは、ミキシングタンク内に注入され、攪拌翼で攪拌されて均一な溶液になる。この時、ドープには、疎水性可塑剤及び紫外線吸収剤などの添加剤を混合することも可能である。ドープは、ポンプにより濾過装置に送られて不純物が除去される。このドープを用いて溶液製膜法を行なう。

## 【0042】

ドープを流延ダイにより流延バンド上に乾燥後のフィルム厚みが $20\sim120\mu\text{m}$ になるように流延する。ドープは、流延バンド上で固化してフィルムになる。このドープを流延する工程については、後で詳細に説明する。流延バンド上のフィルムは、剥ぎ取りローラで剥ぎ取られ、テンタ延伸機に送られる。テンタ延伸機によりフィルムは、搬送されながら延伸及び乾燥する。テンタ延伸機を出たフィルムは乾燥ゾーンに送られて複数のローラで搬送されながら乾燥されたのち、冷却ゾーンを通過して常温まで冷却されて巻き取り機で巻き取られる。巻き取られる前に、ナーリングが付与されたり、耳切りが行なわれることが好ましい。しかしながら、本発明においてフィルムの製膜方法は、前述した方法に限定されず公知のいずれの方法も用いることができる。

## 【 0 0 4 3 】

本発明に係る製膜方法を実施する製膜装置の一例を図面を参照して説明する。  
図 1 は、製膜装置において、流延ダイを取り除くとともに、減圧装置を一部切除した状態の流延部分を上方から見た模式図、図 2 は製膜装置の流延部分を側方から見た部分断面模式図、図 3 は製膜装置の流延部分を側方から見た部分断面拡大模式図、図 4 は製膜装置の用いた減圧装置の斜めから見た模式図である。

## 【 0 0 4 4 】

これらの図において、1 は支持体、2 は流延ダイであり、流延ダイ 2 から高分子液（ドープ）からなるリボン 3 を支持体 1 上に流延し、シート状膜を形成するものである。リボン 3 の一次側（リボンの流延方向と反対側）には、減圧装置 4 が設けられており、この減圧装置 4 によりリボン 3 の一次側に減圧ゾーンが設けられている。

## 【 0 0 4 5 】

図 1 に示すように減圧装置 4 は、箱状の減圧装置本体 4 1 と両側近傍に設けられた吸引配管 4 2（図 2 参照）とを有し、吸引配管 4 2 は吸引手段（図示せず）に連結されている。減圧装置本体 4 1 は、リボン 3 の幅方向に平行に外幅シール 4 3 が設けられるとともに、外幅シール 4 3 と少しの間隔を持って平行に内幅シール 4 4 が設けられている。内幅シール 4 4 の両端部分は端部内幅シール 5 5 となっている。外幅シール 4 3 及び内幅シール 4 4 の両側には外サイドシール 4 5 が設けられ、この外サイドシール 4 5 の内側には、耳サイドシール 4 6 及び内サイドシール 4 7 が、取り付けブラケット（図示せず）及び取り付けネジ（図示せず）により内幅シール 4 4 に押し付けられた状態で取り付けられている。

## 【 0 0 4 6 】

耳サイドシール 4 6 及び内サイドシール 4 7 は、略台形状に形成されており、その前端部は流延ダイ 2 と略平行になるとともに、下端部も支持体 1 表面と略平行になっている。そして、これら耳サイドシール 4 6 及び内サイドシール 4 7 の上端部には、シール板 4 8 が取り付けブラケット（図示せず）及び取り付けネジ（図示せず）により密着して固定されている。図 3 に示すようにシール板 4 8 の前端部に全幅方向に亘って幅方向パッキン 4 9 が設けられるとともに、耳サイド

シール 4 6 の前端部にもサイドシールパッキン 5 0 が設けられ、減圧ゾーンの隙間を無くすようになっている。

#### 【 0 0 4 7 】

また、図 1 に示すように内幅シール 4 4 には、耳サイドシール 4 6 と内サイドシール 4 7 との間において、開口部 5 1 が形成されており、この開口部 5 1 はその大きさが適宜変更できるように構成されている（例えば、スライドすることにより開口部の横方向の長さを変更する）。

#### 【 0 0 4 8 】

さらに、リボン 3 の両側には減圧箱 5 2 が設けられてサイド減圧ゾーンが形成され、リボン 3 の一次側において減圧装置 4 による減圧により発生するリボン 3 端部の乱流を抑制できるようになっている。

#### 【 0 0 4 9 】

以上のような減圧装置 4 において、内サイドシール 4 7 に挟まれた中央部分の圧力を  $P_C$ 、耳サイドシール 4 6 と内サイドシール 4 7 とに挟まれた両端部分の圧力を、左側を  $P_L$ 、右側を  $P_R$  とすると、 $(P_C - P_L) \times 100 / |P_C|$  及び  $(P_C - P_R) \times 100 / |P_C|$  のそれぞれが、 $0 \sim 15\%$  の範囲内になるように設定されており、好ましくは  $0 \sim 10\%$  の範囲内になるように設定されている。このように各圧力  $P_C$ 、 $P_L$  及び  $P_R$  を設定するには、開口部 5 1 の大きさを変更することにより行う。また、 $|P_L - P_R| \times 100 / |0.5(P_L + P_R)|$  が、 $10\%$  以内に設定されており、好ましくは  $5\%$  以内に設定されている。

#### 【 0 0 5 0 】

図 5 に示すように、厚み  $t$  ( $t = 3 \sim 10 \text{ mm}$ ) を持つ耳サイドシール 4 6 の中心線  $a$  と端部 4 6  $a$  との距離  $L$  が、リボン 3 の中央方向を正として、 $-(t/2 - 0.5) \text{ mm} < L < (t/2 - 0.5) \text{ mm}$  の範囲にあるように設定することが好ましく、 $-(t/2 - 1.0) \text{ mm} < L < (t/2 - 1.0) \text{ mm}$  の範囲にあるように設定することが好ましい。また、その左側の距離  $L_L$  と右側の距離  $L_R$  との差が、 $\pm 1.0 \text{ mm}$  以内となることが好ましく、 $\pm 0.5 \text{ mm}$  以内になることがより好ましい。耳サイドシール 4 6 をこのような位置に配置することに

より、リボン耳部の揺れに起因する圧力変動量を低減することができる。

【0051】

また、リボン3の一次側において、リボン3、支持体1並びに耳サイドシール46及び内サイドシール47の前端部とそこから支持体表面に垂線を引いた交点で囲まれた隙間面積をS1、支持体1並びに耳サイドシール46及び端部内サイドシール47と外サイドシールの一部と外幅シールの下端部で囲まれた隙間面積をS2とすると、隙間面積比率( $S1/S2$ )は、 $0.1 > (S1/S2) > 0.01$ となるように設定することが好ましく、 $0.05 > (S1/S2) > 0.01$ となるように設定することがより好ましい。このような隙間面積比率( $S1/S2$ )に設定することにより、圧力変動量を低減することができる。この隙間面積比率( $S1/S2$ )を適宜変更するために、吸気配管42に開口54を形成し、この開口54の大きさを変更することにより、S2を実質上大きくして隙間面積比率( $S1/S2$ )を小さくすることができる。

【0052】

前記外サイドシール45、耳サイドシール46及び内サイドシール47の下端部と支持体1とのクリアランスをC1とすると、 $0.1 < C1 < 1.2 \text{ mm}$ になるように設定することが好ましく、 $0.1 < C1 < 0.8$ になるように設定することがより好ましい。また、その設定誤差が $\pm 0.1 \text{ mm}$ 以内となることが好ましい。また、耳サイドシール46及び内サイドシール47の先端部と、流延ダイ2の吐出口21と間において、支持体2の表面に平行な方向の距離をC2が $0.5 \text{ mm}$ 以内となるように設定することが好ましく、 $0.2 \text{ mm}$ 以下となるように設定することがより好ましい。

【0053】

[製品]

得られたフィルムは、偏光板保護膜として用いることができる。この偏光板保護膜をポリビニルアルコールなどから形成された偏光膜の両面に貼付することで偏光板を形成することができる。さらに、フィルム上に光学補償シートを貼付した光学補償フィルム、防眩層をフィルム上に積層させた反射防止膜などの光機能性膜として用いることもできる。これら製品からは、液晶表示装置の一部を構成

することも可能である。

#### 【0054】

##### [共流延]

また、本発明の溶液製膜方法は、2種類以上のドーブを調製して同時重層塗布による溶液製膜法にも適用可能である。同時重層塗布には、図6に示すマルチマニホールド方式の共流延ダイ61や図7に示すフィードブロック方式の共流延ダイ65などを用いることができる。図6の共流延ダイ61は、3つのマニホールド62、63、64が設けられ、3層構成のフィルムを製膜できる。また、図7の共流延ダイ65には、マニホールド66が設けられると共にフィードブロック67が取り付けられて、フィードブロック67において合流させられて複数層になったドーブを流延する。例えば、同時3層塗布においてフィルムを形成する場合、内層用のドーブにはセルローストリアセテートを多めに含有させ、内層の表面と裏面に形成される外層用のドーブには、比較的セルローストリアセテートを少なめに含有させる。これらドーブを同時に3層を共流延法により塗布して形成されたフィルムは平面性、透明性または成型加工性が良好になる。しかしながら本発明の溶液製膜法における共流延法は、この態様に限定される訳ではない。

#### 【0055】

##### 【実施例】

##### [実験A]

実験Aで使用した高分子組成物は以下の通りである。

セルローストリアセテート（酢化度60.2）	17.58重量部
ジクロロメタン	65重量部
メタノール	14重量部
n-ブタノール	1重量部
トリフェニルホスフェート	1.6重量部
ビフェニルジフェニルフォスフェート	0.8重量部
コロイダルシリカ	0.02重量部

#### 【0056】

以上の組成でドーブを製造し、各種条件を変更し、サイドシール厚み  $t = 5 \text{ m}$

m、流延速度 5 0 m / m i n、P C 圧 - 1 0 m m A q で、厚み 8 0  $\mu$  m になるように製膜した。各種条件及び R 段むら評価結果（厚みムラ／平均厚さ）、その他の面状及び合否を表 1 に示す。なお、これら評価方法及び結果についての判別方法は、後で詳細に説明する。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

水準	$(PC-PL)/[PC] \times 100(\%)$	$[PL-PR]/[0.5(PL+PR)] \times 100(\%)$	L平均 (mm)	LL-LR (mm)	S1/S2	C1 (mm)	C1 誤差 (mm)	C2 (mm)	R段ムラ評価結果 $\Delta d/d \times 100 (\%)$	その他	合否
実施例1	3	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	0.8	○	○
実施例2	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.8	○	○
比較例1	20	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.5	○	×
実施例3	12	8	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2	○	○
比較例2	12	15	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.4	○	×
実施例4	12	0	2	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2	○	○
比較例3	12	0	5	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.8	耳不安定発生	×
実施例5	12	0	1	0.8	0.05	0.4	0.1	0.2	2	○	○
比較例4	12	0	1	3	0.05	0.4	0.1	0.2	2.3	波状ムラ発生	×
実施例6	12	0	1	0.5	0.09	0.4	0.1	0.2	2	○	○
比較例5	12	0	1	0.5	2	0.4	0.1	0.2	3	○	×
比較例6	12	0	1	0.5	0.005	0.4	0.1	0.2	1	リボン接触発生	×
実施例7	12	0	1	0.5	0.05	1	0.1	0.2	2	○	○
比較例7	12	0	1	0.5	0.05	0.05	0.1	0.2	0.5	支持体スリキ発生	×
比較例8	12	0	1	0.5	0.05	1.7	0.1	0.2	3	○	×
実施例8	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0	0.2	1.5	○	○
比較例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.3	0.2	2.4	○	×
実施例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.4	2	○	○
比較例10	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.6	2.4	○	×

その他…○(問題なし) 合否…○(合格)、×(不合格)

【0058】

[実験B]



実験 B で使用した高分子組成は以下の通りである。

セルローストリアセテート（酢化度 5 9 . 7）	2 0 . 5 8 重量部
酢酸メチル	6 0 重量部
アセトン	8 重量部
エタノール	1 0 重量部
トリフェニルホスフェート	1 . 6 重量部
ビフェニルジフェニルフォスフェート	0 . 8 重量部
コロイダルシリカ	0 . 0 2 重量部

【 0 0 5 9 】

以上の組成でドープを製造し、各種条件を変更し、サイドシール厚み  $t = 5 \text{ m}$  m、流延速度  $80 \text{ m/min}$ 、厚み  $40 \mu\text{m}$ 、PC 圧  $-35 \text{ mmHg}$  になるように製膜した。各種条件及び R 段ムラ評価、その他面状及び合否を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

水準	$(PC-PL)/ PC  \times 100(\%)$	$ PL-PR /[0.5(PL+PR)] \times 100(\%)$	L平均 (mm)	$ LL-LR $ (mm)	S1/S2	C1 (mm)	C1 誤差 (mm)	C2 (mm)	R段ムラ評価結果 $\Delta d/d \times 100$ (%)	その他	合否
実施例1	3	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	0.7	○	○
実施例2	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例1	20	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.4	○	×
実施例3	12	8	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例2	12	15	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.3	○	×
実施例4	12	0	2	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例3	12	0	5	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.7	耳不安定 発生	×
実施例5	12	0	1	0.8	0.05	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例4	12	0	1	3	0.05	0.4	0.1	0.2	2.2	波状ムラ 発生	×
実施例6	12	0	1	0.5	0.09	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例5	12	0	1	0.5	2	0.4	0.1	0.2	2.8	○	×
比較例6	12	0	1	0.5	0.005	0.4	0.1	0.2	0.9	リボン接触 発生	×
実施例7	12	0	1	0.5	0.05	1	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例7	12	0	1	0.5	0.05	0.05	0.1	0.2	0.6	支持体 スリキ発生	×
比較例8	12	0	1	0.5	0.05	1.7	0.1	0.2	2.9	○	×
実施例8	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0	0.2	1.4	○	○
比較例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.3	0.2	2.3	○	×
実施例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.4	1.9	○	○
比較例10	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.6	2.3	○	×

合否…○(合格)、×(不合格)

その他…○(問題なし)

【0061】

実験A及び実験B中の各実施例及び各比較例の実験条件を変えて、実験C及び

実験Dとして行なった。条件の変更は、実験Cの場合は実験Aの高分子組成物を、実験Dの場合は実験Bの高分子組成物を用いて、図8に示すように内層71を乾燥厚み換算で $50\mu\text{m}$ 、表層72及び裏層73には、各高分子組成物のセルローストリアセテートを5%減らした組成物から乾燥厚み換算で各 $5\mu\text{m}$ として3層積層フィルム70を、図7に示すフィードブロック構造の共流延ダイ65で、サイドシール厚み $t = 5\text{mm}$ 、流延速度 $60\text{m}/\text{min}$ 、PC圧 $-25\text{mmHg}$ になるように行なった。各種条件及びR段ムラ評価結果を、その他面状及び合否結果を表3（実験C）及び表4（実験D）に示す。

【0062】

【表 3】

水準	$(PC-PL)/ PC $ × 100(%)	$ PL-PR /[0.5(PL+PR)]$ × 100(%)	L平均 (mm)	$ LL-LR $ (mm)	S1/S2	C1 (mm)	C1 誤差 (mm)	C2 (mm)	R段ムラ評価結果 $\Delta d/d \times 100$ (%)	その他	可否
実施例1	3	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	0.9	○	○
実施例2	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例1	20	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.4	○	×
実施例3	12	8	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.8	○	○
比較例2	12	15	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.5	○	×
実施例4	12	0	2	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.3	○	○
比較例3	12	0	5	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.7	耳不安定 発生	×
実施例5	12	0	1	0.8	0.05	0.4	0.1	0.2	1.8	○	○
比較例4	12	0	1	3	0.05	0.4	0.1	0.2	2.4	波状ムラ 発生	×
実施例6	12	0	1	0.5	0.09	0.4	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例5	12	0	1	0.5	2	0.4	0.1	0.2	3.1	○	×
比較例6	12	0	1	0.5	0.005	0.4	0.1	0.2	1.1	リボン接触 発生	×
実施例7	12	0	1	0.5	0.05	1	0.1	0.2	1.9	○	○
比較例7	12	0	1	0.5	0.05	0.05	0.1	0.2	0.6	支持体 スリキ発生	×
比較例8	12	0	1	0.5	0.05	1.7	0.1	0.2	2.9	○	×
実施例8	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0	0.2	1.6	○	○
比較例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.3	0.2	2.5	○	×
実施例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.4	1.9	○	○
比較例10	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.6	2.3	○	×

その他…○(問題なし) 可否…○(合格)、×(不合格)

【0063】

【表 4】

水準	$(PC-PL)/ PC $ × 100(%)	$ PL-PR /0.5(PL+PR)$ × 100(%)	L平均 (mm)	$ LL-LR $ (mm)	S1/S2	C1 (mm)	C1 誤差 (mm)	C2 (mm)	R段ムラ評価結果 $\Delta d/d \times 100$ (%)	その他	合否
実施例1	3	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	0.8	○	○
実施例2	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.0	○	○
比較例1	20	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.5	○	×
実施例3	12	8	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.6	○	○
比較例2	12	15	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.3	○	×
実施例4	12	0	2	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	1.2	○	○
比較例3	12	0	5	0.5	0.05	0.4	0.1	0.2	2.6	耳不安定 発生	×
実施例5	12	0	1	0.8	0.05	0.4	0.1	0.2	1.7	○	○
比較例4	12	0	1	3	0.05	0.4	0.1	0.2	2.3	波状ムラ 発生	×
実施例6	12	0	1	0.5	0.09	0.4	0.1	0.2	1.8	○	○
比較例5	12	0	1	0.5	2	0.4	0.1	0.2	2.9	○	×
比較例6	12	0	1	0.5	0.005	0.4	0.1	0.2	1.0	リボン接蝕 発生	×
実施例7	12	0	1	0.5	0.05	1	0.1	0.2	1.7	○	○
比較例7	12	0	1	0.5	0.05	0.05	0.1	0.2	0.7	支持体 スリキ発生	×
比較例8	12	0	1	0.5	0.05	1.7	0.1	0.2	2.8	○	×
実施例8	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0	0.2	1.5	○	○
比較例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.3	0.2	2.4	○	×
実施例9	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.4	1.9	○	○
比較例10	12	0	1	0.5	0.05	0.4	0.1	0.6	2.4	○	×

合否…○(合格)、×(不合格)

その他…○(問題なし)

【0064】

表1ないし表4中の評価方法は下記により、行ない合否を判別した。

## 【 0 0 6 5 】

## 〔 R 段ムラ評価（厚みムラ／平均厚み） 〕

R 段ムラ（長手方向の厚みムラ率）は、厚みムラの最大値と最小値との差をフィルムの平均厚みで割った値である。厚みムラの測定は、フィルムの厚みを長手方向に連続測定し、苑チャートから周期的な厚みムラの最大値、最小値及び平均厚みを読み取る方法や、厚み変更値の周波数分析と最大ピーク値を読み取る方法により行うことができる。厚みの連続測定方法は、接触式連続厚み計や非接触式連続厚み計などにより行うことができる。

## 【 0 0 6 6 】

## 〔 その他の面状 〕

目視観察により行った。

## 【 0 0 6 7 】

## 〔 合否の判定 〕

R 段ムラ評価及びその他の面状の両方が良好であるものを合格とした。なお、R 段ムラ評価は、図 9 に示す R 段ムラ（％）と厚みムラのピッチとのグラフにより評価した。図 9 中、 $a$  ( $d = 0.46a^3 - 0.91a^2 + 0.6a + 1.01$ ) は許容限度を示し、 $b$  ( $d = 0.19a^3 - 0.38a^2 + 0.25a + 0.42$ ) は解消限度を示す（ムラのピッチが 20 nm の場合、合格限度 R 段ムラは 2.25）。

## 【 0 0 6 8 】

実験 B 及び実験 D においてドープ調製用の溶媒には、環境や人体に影響を与えるジクロロメタンなどの塩素含有溶媒を用いなかった。前記各実験では、ドープ調製用の溶媒を酢酸メチル 77 重量％、ケトン類（アセトン）10 重量％、アルコール類（エタノール）13 重量％にしたので、容易にセルトールトリアセテートを溶解でき、ドープの調製が可能になった。

## 【 0 0 6 9 】

## 〔 発明の効果 〕

本発明は、以上のように構成することにより、リボンの揺れを可能な限り小さくすることができ、リボンの揺れによるシート状膜の平面品質悪化を防止し、す

ぐれた平面性を得ることができる。

【 0 0 7 0 】

また、本発明では、酢酸メチル、ケトン類、アルコール類の混合溶媒により、セルロースアシレートを効率良く溶解できる。そのセルロースアシレート溶液には、各種の添加剤を添加することができ、その溶液から前記製膜方法により得られたフィルムは優れた光学的性質や物性を有する。

【 0 0 7 1 】

さらに、このフィルムから作成された偏光板保護膜、偏光板、光学機能性膜、液晶表示装置は優れた光学的性質や物性を有すると共に耐久性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製膜方法を実施する製膜装置において、流延ダイを取り除くとともに、減圧装置を切断した状態の流延部分を斜め上方から見た模式図である。

【図 2】

本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分を側方から見た模式図である。

【図 3】

本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分を側方から見た拡大模式図である。

【図 4】

本発明の製膜方法を実施する製膜装置の用いた減圧装置の斜めから見た模式図である。

【図 5】

本発明の製膜方法を実施する製膜装置の流延部分の端部の拡大模式図である。

【図 6】

本発明の製膜方法を実施する共流延ダイの概略図である。

【図 7】

本発明の製膜方法を実施する共流延ダイの他の形態の概略図である。

【図 8】

本発明の製膜方法によるフィルムの断面図である。

【図 9】

段ムラの評価を示すグラフである。

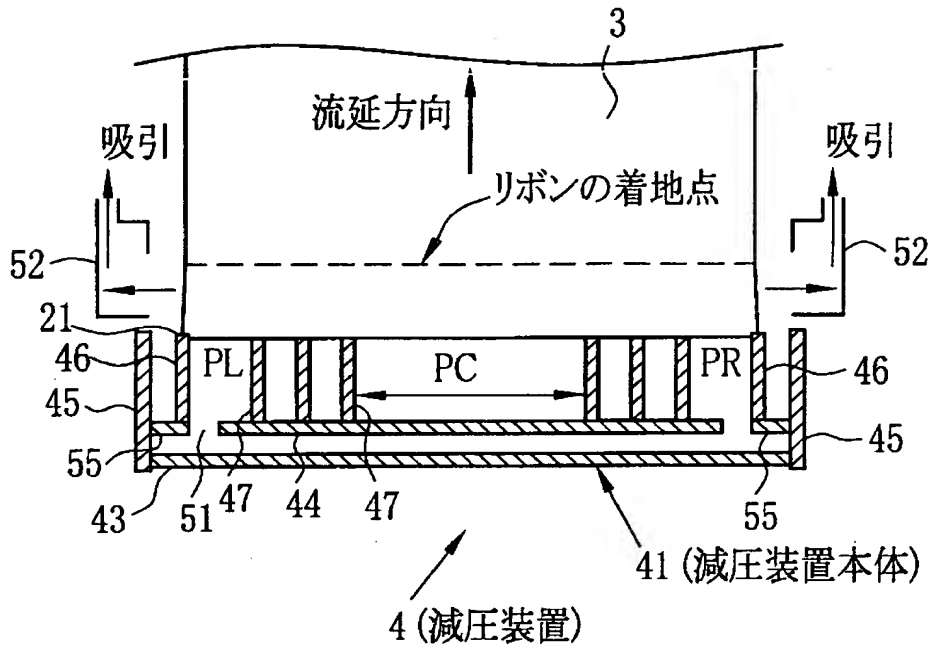
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 流延ダイ
- 3 リボン
- 4 減圧装置
  - 4 1 減圧装置本体
  - 4 2 吸引配管
  - 4 3 外幅シール
  - 4 4 内幅シール
  - 4 5 外サイドシール
  - 4 6 耳サイドシール
  - 4 7 内サイドシール
  - 4 8 シール板
  - 4 9 幅方向パッキン
- 5 0 サイドシールパッキン
- 5 2 減圧箱
- S 1 隙間面積
- S 2 隙間面積
- L 流延ダイの吐出口と耳サイドシールとの距離
- C 1 クリアランス

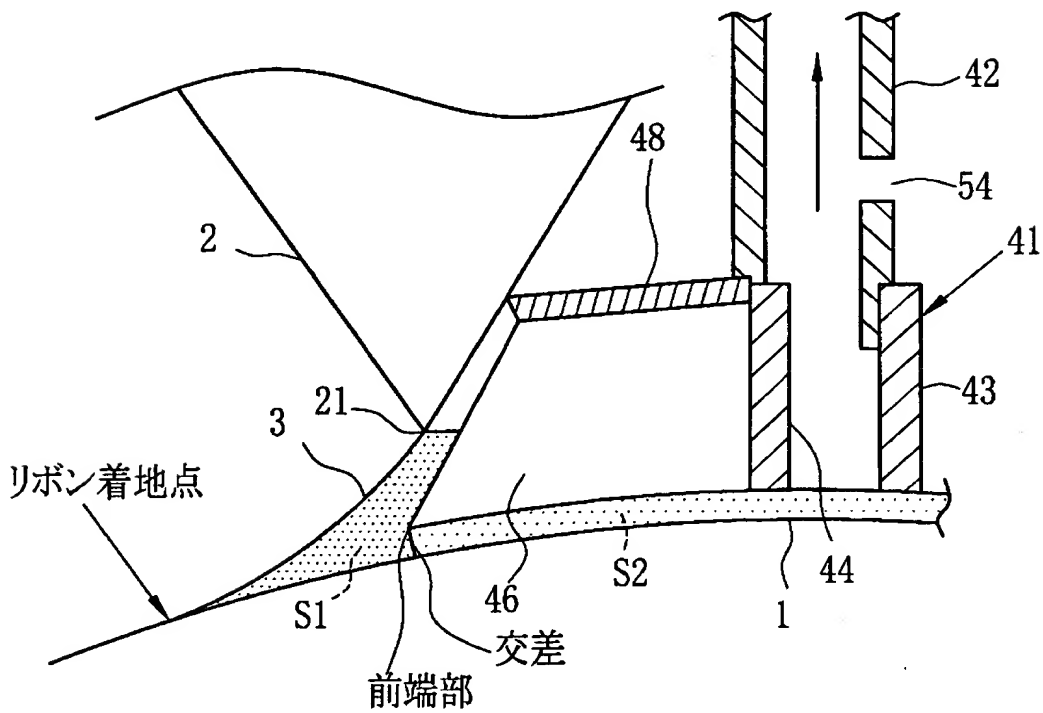


【書類名】 図面

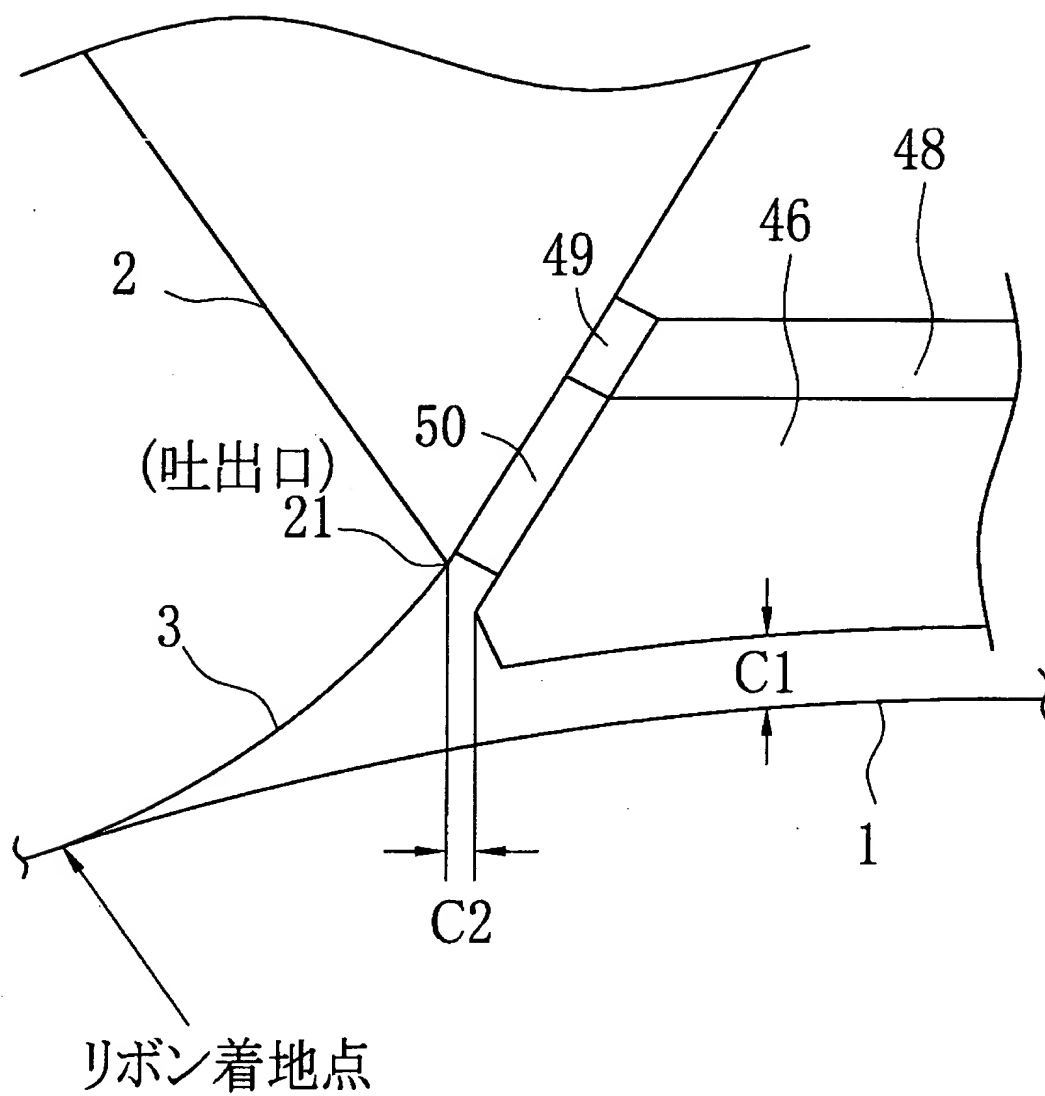
【図 1】



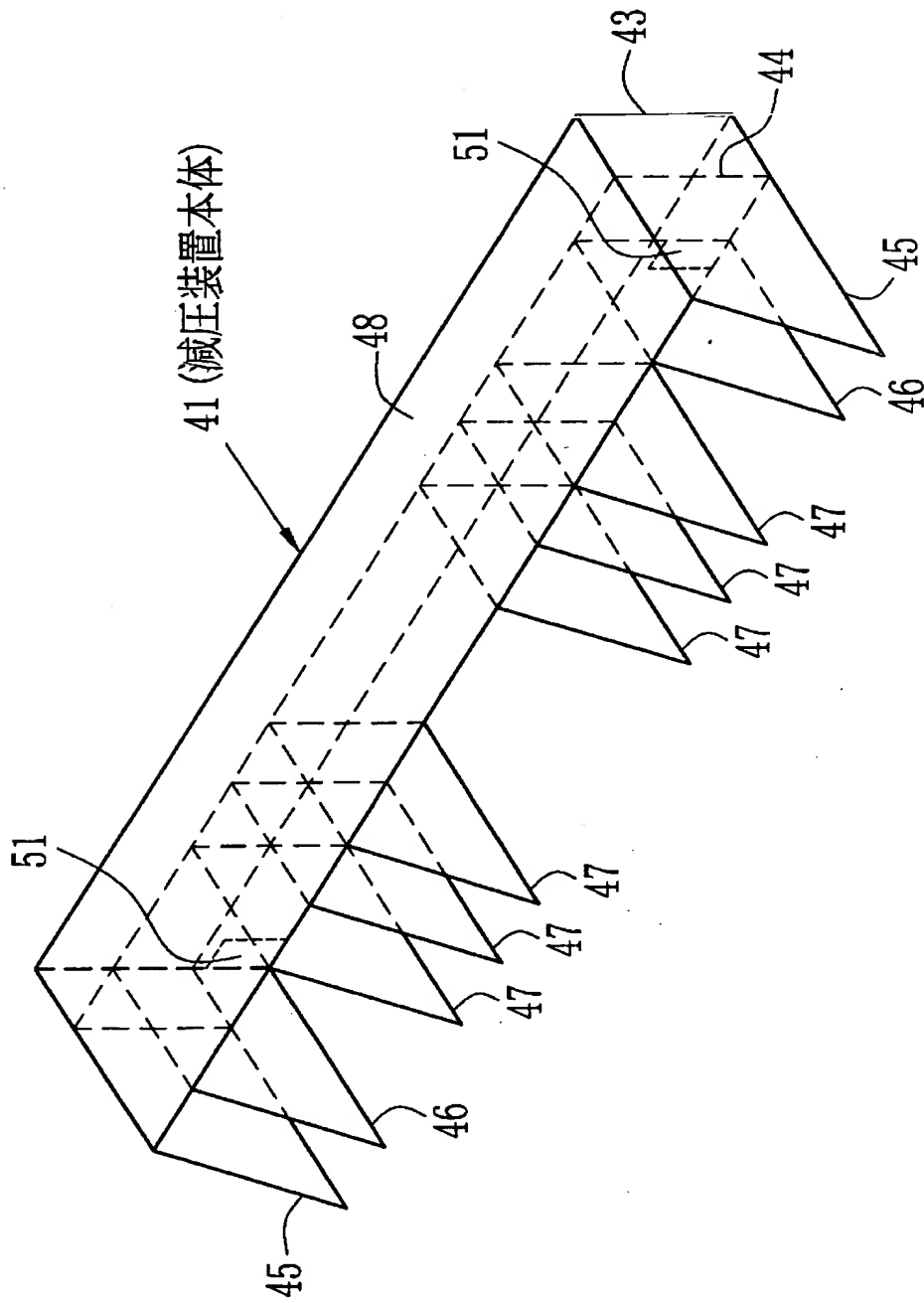
【図 2】



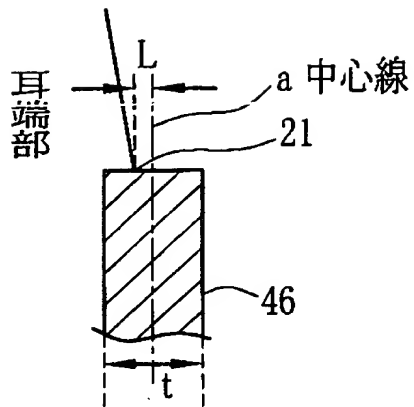
【図3】



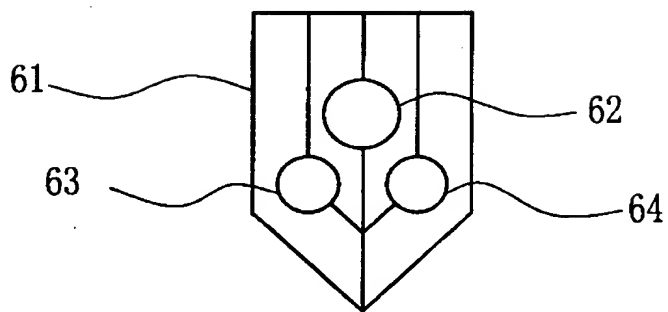
【図 4】



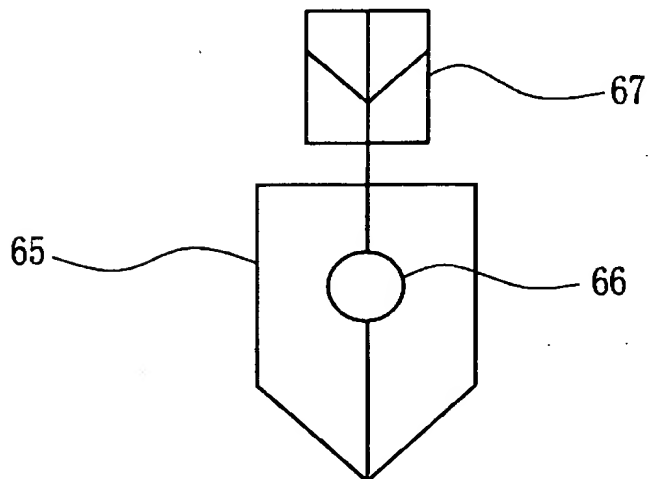
【図 5】



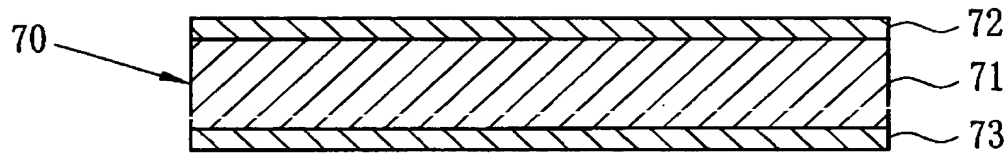
【図 6】



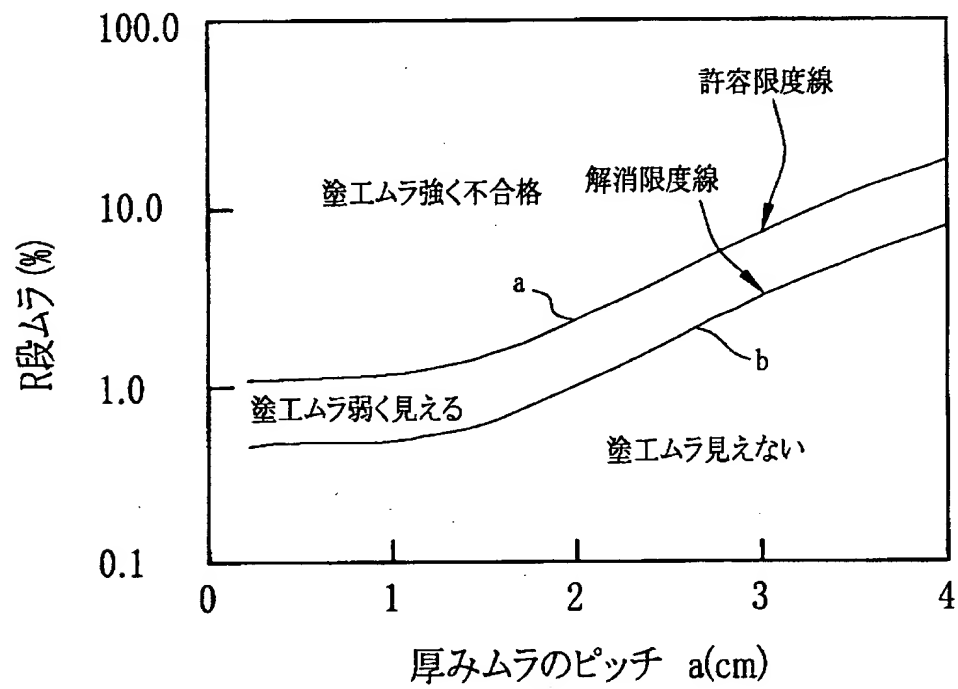
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流延ダイより支持体上にリボンを流延してシート状膜を形成する際、リボンの揺れを少なくし、平面品質の良好なシート状膜を得ることができるようにする。

【解決手段】 流延ダイ 2 からリボン 3 を支持体上に流延して製膜する方法において、リボン 3 の一次側のリボン巾方向に減圧装置 4 で構成された減圧ゾーンを設ける。減圧ゾーンは中央とその両側の少なくとも 3 つに区分されている。減圧ゾーンの中央圧力  $P_C$  に対し、左端の圧力  $P_L$  及び右端の圧力  $P_R$  の差 ( $= P_C - P_L$ 、 $P_C - P_R$ ) を  $\pm 3.0 \text{ mmAq}$  ( $\pm 29.4 \text{ Pa}$ ) 以内にとするとともに、左端の圧力  $P_L$  と右端の圧力  $P_R$  との差を  $\pm 0.5 \text{ mmAq}$  ( $\pm 4.9 \text{ Pa}$ ) 以内にする。製膜されたフィルムは偏光板保護膜に適し、液晶表示装置等に用いることができる。

【選択図】 図 1



特2001-071541

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社